

[19]STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE OF P.R.CHINA [12] Chinese Patent Laid-Open Publication

[21] Application No.: Chinese Patent Application No. 99123198.8

[11] Chinese Patent Laid-Open Publication No.: CN 1266288A [43] Chinese Patent Laid-Open date: September 13, 2000

[21] Application No.: Chinese Patent Application No. 99123198.8

[22] Filing Date: October 28, 1999

[30] Priority Claimed: [33] KR [31] 7430/1999 [32] March 6, 1999

[71] Applicant: Samsung Display Device Co., Ltd.

(72) Inventor(s): KWEON, Ho-Jin, KIM, Geun-Bae, PARK, Dong-Gon and NOH,

Hyeong-Gon

(74) Attorney(s): LIU, SHEN & ASSOCIATES

(54) Title: POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND METHOD OF PREPARING SAME

Abstract

A positive active material for rechargeable lithium batteries includes an active material component processed from a manganese-based compound. The transition metal compound is selected from LixMnO2, LixMnF2, LixMnS2, LixMnO2-zFz, LixMnO2-zSz, LixMn1-yMyO2, LixMn1-yMyF2, LixMn1-yMyS2, LixMn1-yMyO2-zFz, LixMn1-yMyO2-zSz, LixMn2O4, LixMn2F4, LixMn2S4, LixMn2O4-zFz, LixMn2O4-zSz, LixMn2-yMyO4, LixMn2-yMyF4, LixMn2-yMyS4, LixMn2-yMyO4-zFz, or LixMn2-yMyO4-zSz where $0 < x \le 1.5$, $0.05 \le y \le 0.3$, $z \le 1.0$ and M is selected from Al, Co, Cr, Mg, Fe or La. A metallic oxide is coated on the active material component.

[51] Int. Cl7

H01M 4/36 H01M 4/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99123198.8

2000年9月13日 [43]公开日

[11]公开号 CN 1266288A

[22]申请日 1999.10.28 [21]申请号 99123198.8 [30]优先权

[32]1999.3.6 [33]KR [31]7430/1999

[71]申请人 三星电管株式会社

地址 韩国京畿道

[72]发明人 权镝真 金根培 朴东坤 [74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所 代理人 范明娥

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 用于可再充电锂电池的阳性活性物质及其 制法

一种用于可再充电锂电池的阳性活性物质。该阳性 活性物质包括从锰基化合物 加工而成的活性物质组分。 过渡金属化合物选自 LizMnO2、Liz MnF2、LizMnS2、Liz $MnO_{2-x}F_z$, $Li_x MnO_{2-x}S_z$, $Li_xMn_{1-y}M_yO_2$, $Li_xMn_{1-y}M_y$ $F_2 \cdot Li_x Mn_{1-y} M_y S_2 \cdot Li_x Mn_{1-y} M_y O_{2-z} F_z \cdot Li_x Mn_{1-y} M_y$ O_2 - $_sS_s$, $Li_xMn_2O_4$, $Li_xMn_2F_4$, $Li_xMn_2S_4$, $Li_xMn_2O_4$ - $_sF_s$, Liz Mn2 O4-2 S2 Liz Mn2-y My O4 Liz Mn2-y My F4 Liz $Mn_{2-y}M_{y}S_{4}$, $Li_{z}Mn_{2-y}M_{y}O_{4-z}F_{z}$, $Li_{z}Mn_{2-y}M_{y}O_{4-z}S_{z}$, 其中,0<x≤1.5、0.05≤y≤0.3、z≤1.0;M选自Al、 Co、Cr、Mg、Fe或 La。 金属氧化物涂覆在 该活性物质组 分上。

2. 根据权利要求 1 所述阳性活性物质, 其特征在于, 金属氧化物具有选自 Si、 Mg、 Ti 和 Al 的金属组分。

10

- 3. 根据权利要求1所述阳性活性物质, 其特征在于, 金属氧化物的厚度为1到100nm。
- 4. 根据权利要求 1 所述阳性活性物质, 其特征在于, 金属氧化物具有 0.1 到 10 重量%的金属组分。
 - 5. 用于可再充电锂电池的阳性活性物质的制造方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

从源物质制得粉末,该源物质是选自 Li_xMnO_2 、 Li_xMnF_2 、 Li_xMnS_2 、 20 $Li_xMnO_{2-z}F_z$ 、 $Li_xMnO_{2-z}S_z$ 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO_2$ 、 $Li_xMn_{1-y}M_yF_2$ 、 $Li_xMn_{1-y}M_yS_2$ 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO_{2-z}S_z$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_2F_4$ 、 $Li_xMn_2S_4$ 、 $Li_xMn_2O_{4-z}F_z$ 、 $Li_xMn_2O_{4-z}S_z$ 、 $Li_xMn_2-yM_yO_4$ 、 $Li_xMn_2-yM_yF_4$ 、 $Li_xMn_2-yM_yS_4$ 、 $Li_xMn_2-yM_yO_{4-z}F_z$ 和 $Li_xMn_2-yM_yO_{4-z}S_z$,其中, 0 < x < 1.5、 0.05 < y < 0.3、 z < 1.0和 选自 Al、 Co、 Cr 、 Mg 、 Fe 或 La;

25 用金属醇盐溶液涂层粉末,制得醇盐涂覆的粉末;以及 热处理该金属醇盐涂覆的粉末,以使金属醇盐涂覆的粉末转变为有金属 氧化物涂层的粉末。

- 6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其特征在于, 金属醇盐溶液选自硅醇盐、镁醇盐、钛醇盐和铝醇盐。
- 30 7. 根据权利要求 5 所述的方法, 其特征在于, 金属醇盐溶液含有 1 到 50 重量%的金属组分。

8. 根据权利要求 5 所述的方法, 其特征在于, 热处理步骤在 200 到 1000 C温度下进行 1 到 20 小时.

用于可再充电锂电池的阳性 活性物质及其制法

5

本发明涉及用于可再充电锂电池的阳性活性物质及其制备方法,特别涉及具有良好循环寿命特性的可再充电锂电池用的锰基阳极活性物质.

通常锰基化合物诸如 LiMn₂O₄、 LiMnO₂ 是选用于可再充电锂电池的阳性活性物质,因为它们价廉、富产和不污染环境. 在这种锰基化合物中,

10 LiMn₂O₄在用于电池中时特别稳定,因此,它在电动车辆的应用中引人注目.

然而与其它含锂过渡金属氧化物诸如 $LiCoO_2$ 和 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_4$ 相比,具有较低放电容量。进而,当充放电高速率循环时,放电容量过度下降。特别是,当充放电的操作在高温连续进行时,分布在 $LiMn_2O_4$ 表面上的锰易于流入电解质中,造成歧化反应,该反应严重地损坏电池的循环寿命特性。

15 本发明目的在于:提供一种可用于可再充电锂电池的锰基阳极性活性物质,该电池在高温具有良好循环寿命特性。

本发明各种目的通过用于可再充电锂电池的阳性活性物质即可达到,该阳性活性物质是从锰基化合物加工而成。该锰基化合物选自: Li_xMnO_2 、 Li_xMnF_2 、 Li_xMnS_2 、 $Li_xMnO_{2-z}F_z$ 、 $Li_xMnO_{2-z}S_z$ 、 $Li_xMn_{1-y}M_yO_2$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ 、 $Li_xMn_2F_4$ 、 $Li_xMn_2S_4$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 Li_xMn

is 阳性活性物质的制备方法是通过从源物质制得粉末而进行的。该源物质选自: LixMnO2、LixMnF2、LixMnS2、LixMnO2zFz、LixMnO2zFz、LixMnO2zFz、LixMnO2zFz、LixMnO2zFz、LixMnO2zFz、LixMnO2zFz、LixMnO2zFz、LixMnO2zFz、LixMnO2zFz、LixMnO2zFz、LixMnO2zFz、LixMnO2zFz、LixMnO2zFz、LixMnO2xFz、LixMnO2xFz、LixMnO2xFz、LixMnO2xFz、LixMnO2xFz、LixMnO2xFz、LixMnO2xFz、LixMnO2xFz、或LixMnO2xPxMyO4zFz、或LixMnO2xPxMyO4zFz、或LixMnO2xPxMyO4zFz、或自Al、Co、Cr、Mg、Fe或La。再用金属醇盐溶液将粉末涂覆,以制成

有醇盐涂层的粉末。随后,将金属醇盐涂覆的粉末热处理,以使其转变为金属氧化物涂层的粉末。

通过与附图结合考虑,参考以下详细说明,对本发明的评价和其所有的 优点将会更加清楚。

图1是说明根据本发明实施例和比较例的可再充电锂电池的高温充、放电特性曲线。

图 2 是说明图 1 的可再充电锂电池的高温循环寿命的特性曲线。

图 3 是根据本发明另一实施例的关于可再充电锂电池的 SIMS 分析结果的曲线.

在制备可再充电锂电池用的阳性活性物质方法中,首次从锰基化合物中加工成活性物质前体的粉末。锰基化合物选自 LixMnO2 、 LixMnF2 、 LixMnS2 、 LixMnO2-zFz 、 LixMnO2-zSz 、 LixMn1-yMyO2 、 LixMn1-yMyF2 、 LixMn1-yMyS2、 LixMn1-yMyO2-zFz、 LixMn1-yMyO2-zSz、 LixMn2O4、 LixMn2F4、 LixMn2S4、 LixMn2O4-zFz、 LixMn2O4-zSz、 LixMn2-yMyO4 、 LixMn2-yMyF4、

15 Li_xMn_{2-y}M_yS₄、 Li_xMn_{2-y}M_yO_{4-z}F_z或 Li_xMn_{2-y}M_yO_{4-z}S_z, 其中, 0 < X ≤ 1.5 、 0.05 ≤ Y ≤ 0.3 、 Z ≤ 1.0 和 M 选自 Al 、 Co 、 Cr 、 Mg 、 Fe 或 La . 可 用本领域有关公知技术进行粉末的加工步骤。</p>

随后,用金属醇盐溶液涂层粉末,通过醇和碱金属反应而形成的以1到50重量百分比醇的形式的金属醇盐溶液,碱金属优选选自 Mg、 Al、 Co、

20 K、Na、Ca、Si、Ti或Sr。最好,碱金属选自Si、Mg、Ti或Al。醇优选选自甲醇或乙醇。当碱金属低于醇的1重量百分比时,则不会导致金属醇盐溶液在粉末上的涂层效应,反之,当碱金属大于醇的50重量百分比时,金属醇盐溶液的涂层过厚而不理想。涂层可以使用喷涂技术、化学蒸汽淀沉积(CVD)技术,浸涂技术和其它常用的涂层技术。在这些技术中,浸涂技术25 优先用于在粉末上用金属醇盐溶液进行涂层。

然后在炉内将醇盐涂层的粉末在120℃下干燥约5小时.干燥步骤是将锂盐均匀分布在粉末中.随后,在通入干燥空气或氧的氧化气氛下,在200到1000℃温度范围下,将干燥的粉末热处理1到20小时.当热处理温度小于200℃时.涂层于粉末上的金属醇盐溶液不会结晶化,因此,阻碍锂离子在活性物质中的自由活动.热处理步骤优选是在300到900℃温度范围进行1到10小时.这热处理操作使得金属醇盐转变为金属氧化物.这样,制得有

30

金属氧化物涂层的活性物质.

在粉末表面的金属氧化物可从单个的醇盐源制得;或从含锂过渡金属化合物和含金属醇盐的锰的复合源中制得.金属氧化物层的厚度达到 1 到 100mm 和金属含量是金属氧化物的 0.1 到 10 重量百分比.

以下实施例说明本发明

实施例 1

5

10

15

将异丙醇铝粉末在乙醇中,约100℃下,回流约半小时,用以制备具有5重量百分比浓度的异丙醇铝溶液。将异丙醇铝溶液以相同容积比,在无湿气的干燥容器中,与其中0 < x < 1.5 、 0.05 < y < 0.3 和 z < 1.0 的 LixMn2-yAlyO4-zF2。的粉末相混合,以致使溶液足以湿润粉末的全部表面,并在同一容器内干燥。随后,将混合物在干燥空气气氛下,在约300℃下热处理约10小时,从而制得金属氧化物涂层的活性物质。然后,将活性物质与用作导体介质的超级 P碳(Super P carbon),用作粘合剂的 KF-1300 聚偏二氟乙烯和用作溶剂的 N-甲基吡咯烷酮混合,以制备活性物质浆料。将该浆料浇注成带状,以用作阳极。通过使用作电解质的锂盐溶液,将阳极和作为阴极的锂金属箔组装,从而制成币电池型的半电池。锂盐溶液含有容积比为 1:1 的碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯作为溶剂和作为溶质的 LiPF6。

实施例 2

阳极的制备操作与实施例 1 相同,只是热处理温度提高到 900 ℃。将所 20 得阳极与实施例 1 所述的其它组件一起组合成币型半电池。

实施例3

将异丙醇铝粉末在乙醇中,在约100℃下回流约半小时,而制备具有5重量百分比浓度的异丙醇铝溶液。然后,将异丙醇铝溶液以相同体积比,在无湿气的干燥容器内,与其中0 < x < 1.5的 Li_xMn₂O₄粉末相混合,以使溶 液足以湿润粉末的全部表面,并在同一容器中干燥。然后,将混合物在干空气气氛下约300℃,热处理约10小时以制备金属氧化物涂层的活性物质。随后按实施例1相同方法进行阳极加工的步骤。将所得阳极与实施例1中所述的其它组件一起组成货币型半电池。

比较例1

30 阳极的制备方法与实施例 1 相同,除了直接使用 Li_xMn_{2-y}Al_yO_{4-z}F_z 作为活性物质,而没有金属醇盐涂层操作。将所得阳极和实施例 1 中所述的其它

组件一起制成币型半电池.

10

15

将按照实施例 1 和比较例 1 所制得的币型电池在 50 °C、以 0.1C 到 1C 的速率、在 4.3V 和 3.0V 之间的电压窗内充放电。电池在初期的充放电循环描述于图 1. 进而,将电池的循环寿命特性描述于图 2. 在每一个图中,将相应于实施例 1 的电池的充放电特性以带括号的符号 "(a)"表示和相应于比较例 1 的电池则以另一符号 "(b)"表示。如图 1 和 2 所示,实施例 1 的电池和比较例 1 的电池相比,具有稍低的比电容,但在高温具有更好的循环寿命特性。可以推定,电池的良好循环寿命特性是由于涂层在锰基活性物质组分上的金属氧化物层防止了锰流向电解质的缘故。按照实施例 2 和 3 所加工的电池也具有与实施例 1 相似的所需运行特性。

同时,就按照实施例 3 所制备的阳性活性物质进行次级离子质谱法 (SIMS)分析,以测量组分的分布比. 结果绘于图 3. 在该图中,铝组分的相对强度以带括号的字母 "(a)" 表示和锰组分的相对强度以另一字母 "(b)" 表示。如图 3 所示,可以知道,在活性物质表面部分铝组分存在量较多,而在活性物质中心部分锰存在量较多。这证明 Li_xMn₂O₄ 的全部表面是被氧化铝完全涂覆。

如上所述,用于可再充电锂电池的阳性活性物质具有良好高温循环寿命 特性.

参照最佳实施例已详细描述了本发明,本领域技术人员应当理解在不脱 20 离本发明所附权利要求的精神和范围下可以进行各种修饰与替换.

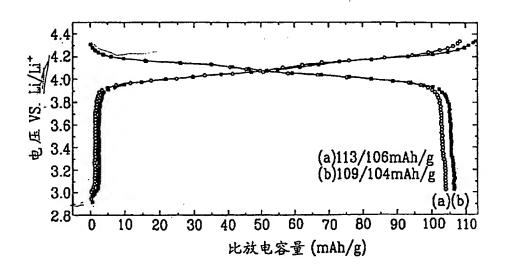


图 1

1

Atra

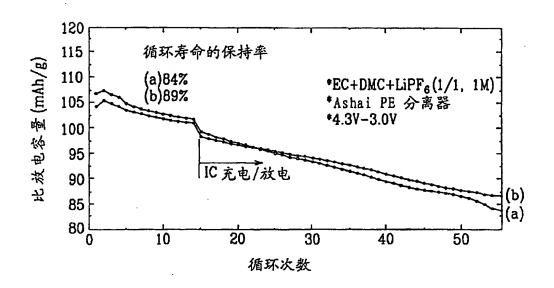


图 2

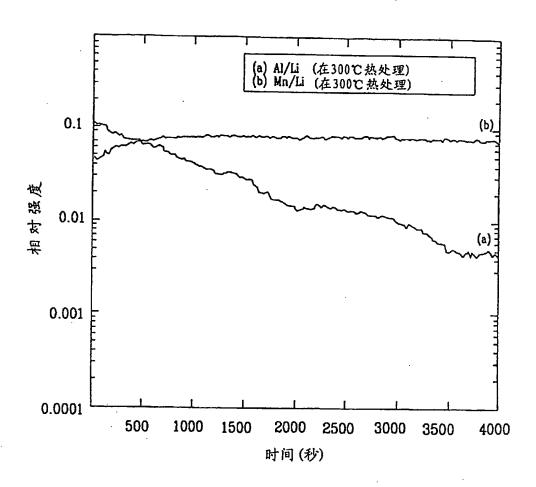


图 3

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.